

JP2000055248

Biblio

Page 1

Drawing

esp@cenet

## FUEL HOSE AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP2000055248

Publication date: 2000-02-22

Inventor(s): KATAYAMA KAZUTAKA; NISHIYAMA TAKAHIRO; ITO HIROAKI; MURAKAMI KOYO

Applicant(s): TOKAI RUBBER IND LTD

Requested Patent:  [JP2000055248](#)

Application Number: JP19980225087 19980810

Priority Number(s):

IPC Classification: F16L11/08; B32B27/30

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make the initial adhesive strength with a thermoplastic resin outer layer excellent and to suppress the adhesive strength from reducing after heat aging and the fuel soaking by treating the outer circumferential surface layer of a fluororesin tube inner layer by silane coupling agent solution after plasma treatment.

**SOLUTION:** This fuel hose, for example, is constituted by integrally forming a thermoplastic resin outer layer 2 around the outer circumference of a fluororesin tube inner layer 1. The outer circumferential surface layer 1a of the fluororesin tube inner layer 1 is treated by plasma and silane coupling agent solution. As for the plasma treatment, pressure reducing plasma treatment which provides uniform treatment is adopted and discharge gas is preferable to be Ar content gas. To treat the outer circumferential surface layer 1a after plasma treatment by silane coupling agent aqueous solution, it is preferable to set the coating quantity to  $1 \times 10^{-9}$ - $1 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup> and to use stable aqueous solution as silane coupling agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-55248

(P2000-55248A)

(43)公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 16 L 11/08

B 32 B 27/30

識別記号

F I

マーク (参考)

F 16 L 11/08

B 3 H 11 1

B 32 B 27/30

D 4 F 10 0

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平10-225087

(22)出願日 平成10年8月10日 (1998.8.10)

(71)出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72)発明者 片山 和孝

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72)発明者 西山 高広

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(74)代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

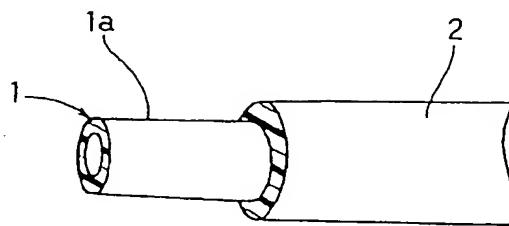
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料ホースおよびその製法

(57)【要約】

【課題】 フッ素樹脂製内層と熱可塑性樹脂製外層との初期接着力に優れ、エンジンルーム内のような厳しい環境下においても、熱老化後および燃料浸漬後の接着力の低下を抑制することができ、優れた接着信頼性を備えた燃料ホースを提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂製管状内層1の外周に、熱可塑性樹脂製外層2が積層形成されてなる燃料ホースである。そして、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1aがプラズマ処理およびシランカップリング剤水性液により処理されている。



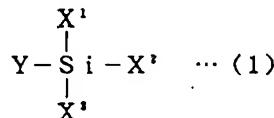
1 : フッ素樹脂製管状内層

1a : 外周表層部

2 : 热可塑性樹脂製外層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂製管状内層の外周に、熱可塑性樹脂製外層が積層形成されてなる燃料ホースであつて、上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部がプラズマ処理され、かつ、このプラズマ処理済み外周表層部がシランカップリング剤水溶液により処理されていることを\*



(式(1)中、YはNH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -、NH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> NH (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -またはNH<sub>2</sub> CONH (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> -を示し、nおよびmは0~5である。また、X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>は-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>または-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> OCH<sub>3</sub>を示し、互いに同一であつても異なっていてもよい。ただし、X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>のうち少なくとも2つは、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>または-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> OCH<sub>3</sub>である。)

【請求項3】 シランカップリング剤の濃度が水溶液全体の10重量%以下である請求項1または2記載の燃料ホース。

【請求項4】 シランカップリング剤水溶液が、シランカップリング剤酸性水溶液である請求項1記載の燃料ホース。

【請求項5】 シランカップリング剤酸性水溶液の水素※

\*特徴とする燃料ホース。

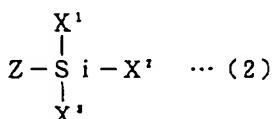
【請求項2】 シランカップリング剤が、下記の一般式(1)で表されるアミノ系シランカップリング剤である請求項1記載の燃料ホース。

【化1】

※指数(pH)が2~6である請求項4記載の燃料ホース。

【請求項6】 シランカップリング剤が、下記の一般式(2)で表されるエポキシ系シランカップリング剤である請求項1、4、5のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【化2】



(式(2)中、Zは

【請求項7】 シランカップリング剤の濃度が酸性水溶液全体の10重量%以下である請求項4~6のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項8】 フッ素樹脂製管状内層が少なくとも2層構造からなり、上記フッ素樹脂製管状内層の内側層が導電性フッ素樹脂を用いて形成され、かつ、上記フッ素樹

脂製管状内層の外側層が非導電性フッ素樹脂を用いて形成されている請求項1~7のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか一項に記載の燃料ホースの製法であつて、フッ素樹脂製管状内層の表面をプラズマ処理した後、このプラズマ処理済み外周表層

部をシランカップリング剤水溶液により処理し、ついでこのシランカップリング剤水溶液処理済み外周表層部の外周に熱可塑性樹脂製外層を積層形成することを特徴とする燃料ホースの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車等の燃料配管に用いられる燃料ホースおよびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、自動車等の燃料配管に用いられる燃料ホースは、種々のゴム層や樹脂層を組み合わせた多層構造となっている。この多層構造の燃料ホースのなかでも、内層がフッ素樹脂から形成され、この内層の外周面に熱可塑性樹脂製外層が積層形成された2層構造の燃料ホースが貰用されている。これは、フッ素樹脂が、薬品やガソリン等に対する耐腐食性と耐透過性に優れているとともに、ガソリンが酸化されて生成するサワーガソリンに対する耐性（耐サワーガソリン性）にも優れているため、燃料と直接接する燃料ホース内層の形成材料として最適だからである。一方、上記熱可塑性樹脂製外層は、燃料ホースの補強層として形成されるものであり、これにより、燃料ホースに耐圧性等の力学的特性が付与される。

【0003】しかし、上記フッ素樹脂製内層の形成材料であるフッ素樹脂は、他の構成材料に対する接着性が著しく低く、接着剤を用いて、フッ素樹脂製内層と熱可塑性樹脂製外層を接着するのみでは、両層の接着力が著しく低いという難点がある。そのため、上記フッ素樹脂製内層の表面をコロナ放電（高周波処理）等により改質処理し、この処理済みフッ素樹脂製内層の外周に熱可塑性樹脂製外層を積層形成した燃料ホースが提案されている。この燃料ホースは、実際に自動車等の燃料配管に実用化されており、例えば、ガソリンタンク用配管等として使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記コロナ放電等により処理した燃料ホースは、フッ素樹脂製内層と熱可塑性樹脂製外層との初期接着力が不充分である。そのため、上記燃料ホースをエンジルーム内のような厳しい環境下で使用する場合、雰囲気温度の上昇やエンジンの振動等による影響を直接受けやすく、熱老化後および燃料浸漬後に、フッ素樹脂製内層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が著しく低下し、接着信頼性に劣るという難点がある。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、フッ素樹脂製内層と熱可塑性樹脂製外層との初期接着力に優れ、エンジルーム内のような厳しい環境下においても、熱老化後および燃料浸漬後の接着力の低下を抑制することができ、優れた接着信頼性を備えた燃

料ホースおよびその製法の提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は、フッ素樹脂製管状内層の外周に、熱可塑性樹脂製外層が積層形成されてなる燃料ホースであって、上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部がプラズマ処理され、かつ、このプラズマ処理済み外周表層部がシランカップリング剤水溶液により処理されている燃料ホースを第1の要旨とする。また、本発明は、上記燃料ホースの製法であって、フッ素樹脂製管状内層の表面をプラズマ処理した後、このプラズマ処理済み外周表層部をシランカップリング剤水溶液により処理し、ついでこのシランカップリング剤水溶液処理済み外周表層部の外周に熱可塑性樹脂製外層を積層形成する燃料ホースの製法を第2の要旨とする。

【0007】本発明者らは、フッ素樹脂製管状内層の表面をプラズマ処理すると、フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が向上し、優れた初期接着力が得られるという知見はすでに得ている。この理由は、

20 プラズマ処理によって、フッ素樹脂の分子骨格からフッ素原子と水素原子が離脱して炭素ラジカルが生成し、この炭素ラジカルが大気と反応して接着官能基が生成するとともに、フッ素原子の離脱によりフッ素原子の表面濃度が低下することに加えて、プラズマ処理済み外周表層部が凹凸形状になるためであることを確認している。本発明者らは、このプラズマ処理済み燃料ホースについてさらに研究を重ねた結果、プラズマ処理済み外周表層部をシランカップリング剤水溶液を用いてさらに処理することにより、エンジルーム内のような厳しい環境下においても、熱老化後および燃料浸漬後の接着力の低下を抑制することができ、優れた接着信頼性を備えた燃料ホースが得られることを見出し本発明に到達した。すなわち、プラズマ処理のみを行った従来の燃料ホースは、フッ素樹脂製管状内層の外周表層部におけるフッ素原子の表面濃度が依然として大きく、接着に関与しないフッ素原子を有する官能基が広く分布しているため、フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が不充分である。しかし、本発明のように、プラズマ処理済み外周表層部をシランカップリング剤水溶液を用いて処理することにより、上記接着に関与しないフッ素原子を有する官能基が、フッ素樹脂製管状内層の内部に潜り込むようになる。そして、フッ素樹脂製管状内層の外周表層部において、フッ素原子の表面濃度が低下し、接着に関与しないフッ素原子を有する官能基の分布が少なくなり、反対に、OH基等の接着官能基（酸素含有官能基）が広く分布するようになる。加えて、上記シランカップリング剤水溶液のなじみが良くなっているシランカップリング剤層を形成し、フッ素樹脂製管状内層とシランカップリング剤層との接着力、およびシランカップリング剤層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が向上するようになる。こ

これらの結果、フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が向上し、エンジンルーム内のような厳しい環境下においても、熱老化後および燃料浸漬後の接着力の低下を抑制することができ、優れた接着信頼性を備えるようになるのである。

【0008】なお、シランカップリング剤は、消防法により第4類第1石油類～第3石油類に分類されており、使用に際しては可燃物に対する設備導入が必要になる。そのため、通常は、シランカップリング剤をアルコール等の有機溶剤で希釈した有機溶液が使用されるが、有機溶剤が大気中に蒸散することによる作業環境、地球環境への悪影響が懸念される。本発明においては、アルコール等の有機溶剤を使用せずに、シランカップリング剤を水等で希釈したシランカップリング剤水溶液を使用するため、可燃物に対する設備導入が不要になるとともに、火災等の恐れがなく安全性に優れ、作業性が向上し、大気汚染を防止することができる。

【0009】また、シランカップリング剤として、前記一般式(1)で表されるアミノ系シランカップリング剤を用いることにより、シランカップリング剤水溶液の安定性が向上するようになる。そして、上記シランカップリング剤の濃度を水溶液全体の10重量%以下に設定することにより、プラズマ処理済み外周表層部へのシランカップリング剤水溶液による処理が容易となる。

【0010】さらに、シランカップリング剤水溶液としてシランカップリング剤酸性水溶液を用いることにより、熱老化後および燃料浸漬後に充分な接着力が得られ、一層優れた接着信頼性を備えるようになる。また、上記酸性水溶液の水素指数(pH)をpH=2～6に設定することにより、熱老化後および燃料浸漬後に充分な接着力が得られ、さらに優れた接着信頼性を備えるようになる。そして、シランカップリング剤として、前記一般式(2)で表されるエポキシ系シランカップリング剤を用いることにより、シランカップリング剤酸性水溶液の安定性が向上するようになる。また、上記シランカップリング剤の濃度を酸性水溶液全体の10重量%以下に設定することにより、プラズマ処理済み外周表層部へのシランカップリング剤酸性水溶液による処理が容易となる。

【0011】そして、フッ素樹脂製管状内層の表面をプラズマ処理した後、このプラズマ処理済み外周表層部をシランカップリング剤水溶液により処理し、ついでこのシランカップリング剤水溶液処理済み外周表層部の外周に熱可塑性樹脂製外層を積層形成することにより、上記のような優れた特性を備えた燃料ホースを極めて効率よく生産することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0013】本発明の燃料ホースは、例えば、図1に示

すように、フッ素樹脂製管状内層1の外周に熱可塑性樹脂製外層2が積層形成されて構成されている。そして、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1aは、プラズマ処理およびシランカップリング剤水溶液により処理されている。

【0014】上記フッ素樹脂製管状内層1の形成材料であるフッ素樹脂としては、特に限定するものではなく、例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン3元共重合体(THV)等があげられる。これらは単独あるいは2種以上併せて用いられる。なかでも、耐ガソリン透過性、成形加工性に優れるという点で、ETFE、PVDF、THVが好ましい。

【0015】また、上記フッ素樹脂には、燃料(ガソリン等)が燃料ホース内部を流れる際に発生する静電気を逃がす目的で、導電剤を配合することが好ましい。上記導電剤としては、カーボンブラック、微細なステンレス繊維等があげられる。上記導電剤の配合割合は、フッ素樹脂100重量部(以下「部」と略す)に対して、0.5～30部の範囲に設定することが好ましい。すなわち、導電剤の配合割合を上記範囲に設定することにより、フッ素樹脂製管状内層1の体積抵抗率が10<sup>10</sup>Ω·cm以下となり、発生する静電気を燃料ホース外部へ放電して逃がすことができ、その結果、静電気による燃料への引火等の事故を未然に防止することが可能となるからである。

【0016】なお、上記フッ素樹脂には、物性改良等を目的として、充填剤を適宜に配合することもできる。上記充填剤としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、タルク、二酸化モリブデン、ウイスカ、短纖維類、黒鉛、金属粉等があげられる。上記充填剤の配合割合は、フッ素樹脂100部に対して、30部以下に設定することが好ましい。

【0017】本発明の燃料ホースにおけるフッ素樹脂製管状内層1は、図1に示したような単層構造に限定されるものではなく、多層構造とすることも可能である。例

えば、フッ素樹脂製管状内層1を2層構造とし、内側層を導電性フッ素樹脂を用いて形成し、外側層を非導電性フッ素樹脂を用いて形成することが好ましい。なお、内側層を非導電性フッ素樹脂を用いて薄肉に形成し、外側層を導電性フッ素樹脂を用いて形成してもよい。

【0018】上記フッ素樹脂製管状内層1の表面に行うプラズマ処理としては、特に限定するものではなく、減圧に保ったチャンバーに放電用ガスを導入しながら高周波をかけ、発生したプラズマ雰囲気にさらす減圧プラズマ処理や、常圧に保ったチャンバーに放電用ガスを導入しながら高周波をかけ、発生したプラズマ雰囲気にさらす常圧プラズマ処理等があげられる。なかでも、均一な処理が得られやすいという点で、減圧プラズマ処理が好ましい。上記放電用ガスとしては、含Arガスが好ましい。この含Arガスは、Arガス単独の他、ArガスとN<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス、O<sub>2</sub>ガス等との混合ガスを用いることもできる。なお、混合ガスを用いる場合、Arガスの割合は混合ガス全体の50容量%以上に設定することが好ましい。

【0019】そして、上記プラズマ処理済み外周表層部をシランカップリング剤水溶液により処理する方法としては、プラズマ処理済み外周表層部にシランカップリング剤水溶液を均一に塗布できる方法であれば、特に限定するものではなく、例えば、シランカップリング剤水溶液を滴下する方法、シランカップリング剤水溶液を霧状に吹き付ける方法、シランカップリング剤水溶液をはけやスプレー等で塗布する方法、シランカップリング剤水\*

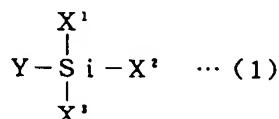
\* 溶液中に浸漬する方法、超音波発振器を用いてシランカップリング剤水溶液を飛散する方法等があげられる。そして、上記シランカップリング剤の塗布量（溶媒を除く）は、フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表層部1cm<sup>2</sup>に対して、1×10<sup>-9</sup>～1×10<sup>-4</sup>g/cm<sup>2</sup>の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは1×10<sup>-8</sup>～1×10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>である。すなわち、シランカップリング剤の塗布量が1×10<sup>-9</sup>g/cm<sup>2</sup>未満であると、シランカップリング剤の付着量が少なすぎ、フッ素樹脂製管状内層1と熱可塑性樹脂製外層2との接着力が劣り、1×10<sup>-4</sup>g/cm<sup>2</sup>を超えると、シランカップリング剤の付着量が過剰になりすぎ、熱可塑性樹脂製外層2に発泡が見られるからである。

【0020】上記シランカップリング剤の溶解に用いる水としては、金属イオン等を含有していないものが好ましく、例えば、純水（pH=7）が用いられる。また、酢酸、ギ酸、塩酸、フェノール等を水に希釈した酸性水溶液を用いてシランカップリング剤を溶解させることも可能である。上記酸性水溶液の水素指数（pH）は、pH=2～6に設定することが好ましい。

【0021】上記シランカップリング剤としては、特に限定するものではないが、水に溶解させる場合は、水溶液での安定性を考慮して、下記の一般式（1）で表されるアミノ系シランカップリング剤を用いることが好ましい。

【0022】

【化3】



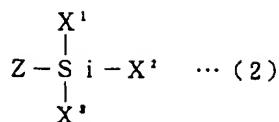
〔式（1）中、YはNH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>、-またはNH<sub>2</sub>CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示し、nおよびmは0～5である。また、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>は-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>または-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>を示し、互いに同一であっても異なっていてもよい。ただし、X<sup>1</sup>～X<sup>3</sup>のうち少なくとも2つは、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>または-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>である。〕

【0023】上記一般式（1）で表されるアミノ系シランカップリング剤のなかでも、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランが特に好ましい。

【0024】また、シランカップリング剤を酸性水溶液に溶解させる場合は、酸性水溶液での安定性を考慮して、下記の一般式（2）で表されるエポキシ系シランカップリング剤を用いることが好ましい。

【0025】

【化4】



式(2)中、Zは  または


  
 CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> を示し、nは0~5である。また、X<sup>1</sup> ~X<sup>3</sup> は-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、または-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub> を示し、互いに同一であっても異なっていてもよい。ただし、X<sup>1</sup> ~X<sup>3</sup> のうち少なくとも2つは、-OCH<sub>3</sub>、-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、または-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub> である。)

【0026】上記一般式(2)で表されるエポキシ系シランカップリング剤のなかでも、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-アリドキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0027】上記シランカップリング剤の濃度は、水溶液全体の10重量%以下に設定することが好ましく、特に好ましくは5重量%以下である。すなわち、濃度が10重量%を超えると、水溶液中でゲルが生じ、均一に塗布できなくなるおそれがあるからである。なお、酸性水溶液中のシランカップリング剤の濃度も、上記と同様の範囲に設定することが好ましい。

【0028】このように、プラズマ処理およびシランカップリング剤水溶液による処理が行われたフッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1aには、燃料ホースの構造強度の付与を目的として、熱可塑性樹脂製外層2が積層形成される。上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料である熱可塑性樹脂としては、特に限定するものではなく、例えば、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂や、これらの変性樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、耐熱性および加水分解性に優れるという点で、ポリアミド樹脂が特に好ましい。上記ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12等があげられ、成形加工性および耐凍結防止剤性に優れる点で、ナイロン11、ナイロン12が特に好ましい。

【0029】また、上記熱可塑性樹脂には、熱可塑性樹脂製外層2への導電性の付与を目的として、導電剤を配合することが好ましい。上記導電剤の種類および配合割合は、前記フッ素樹脂製管状内層1の場合と同様である。

【0030】なお、上記熱可塑性樹脂には、加工特性の改善および柔軟性の向上を目的として、可塑剤を適宜に配合することもできる。上記可塑剤としては、例えば、スルホンアミド類、オキシ安息香酸エステル類等があげられる。上記可塑剤の配合割合は、熱可塑性樹脂100部に対して20部以下に設定することが好ましい。

【0031】本発明の燃料ホースにおいて、フッ素樹脂製管状内層1は、通常、内径4~50mm程度、厚み0.05~1mm程度に設定され、熱可塑性樹脂製外層2は、通常、厚み0.2~4mm、好ましくは0.5~3mmに設定される。なお、フッ素樹脂製管状内層1および熱可塑性樹脂製外層2は、図1に示したような単層構造に限定されるものではなく、それぞれ多層構造とすることも可能である。

【0032】本発明の燃料ホースの他の例としては、図2に示すように、フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1a上に熱可塑性樹脂製外層2が形成され、この熱可塑性樹脂製外層2の外周にゴム製または熱可塑性エラストマー製外層18が形成された燃料ホースがあげられる。このように、上記外層18を形成した燃料ホースは、優れた耐火炎性および耐チッピング性を備える点で好ましい。

【0033】上記ゴム製外層18の形成材料としては、特に限定するものではないが、例えば、エピクロルヒドリンゴム(CO)、エピクロルヒドリンとエチレンオキシドとの等モルコポリマー(通称ECO、別名CHC)、アクリロニトリル-バジエン共重合ゴム(NBR)、NBRとポリ塩化ビニル(PVC)とのブレンドゴム(NBR/PVC)、クロロブレンゴム(CR)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリエチレン(CPE)、エチレン-プロピレンジエンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレンゴム(EP)、フッ素ゴム(FKM)等があげられる。なかで

も、耐熱性および耐オゾン性に優れるという点で、C O、ECO、NBR/PVC、CSM、EPDM、EP Mが好ましい。また、上記熱可塑性エラストマー製外層18の形成材料としては、オレフィン系、塩化ビニル系、ウレタン系等の熱可塑性エラストマーがあげられる。そして、上記外層18の厚みは、通常、0.5～5.0mm、好ましくは0.5～3.0mm程度に設定される。

【0034】本発明の燃料ホースのさらに他の例としては、図3に示すように、フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1a上に熱可塑性樹脂製外層2が形成され、この熱可塑性樹脂製外層2の外周に補強糸層19が形成され、この補強糸層19の外周に外層18が形成された燃料ホースがあげられる。この燃料ホースは、図3に示した燃料ホースの熱可塑性樹脂製外層2と外層18との間に、補強糸層19を設けた以外は、図2と同様の構成である。このように、補強糸層19を形成した燃料ホースは、優れた耐圧性を備える点で好ましい。上記補強糸層19は、麻や綿等の天然素材の糸や、ポリエチレン糸、ビニロン糸、ナイロン糸等の合成糸、あるいはワイヤー等の金属製糸を用い、これらを編組機により編組することにより形成することができる。なお、上記外層18の形成材料としては、前記と同様のゴムまたは熱可塑性エラストマーがあげられる。

【0035】つぎに、本発明の燃料ホースの製法について説明する。図1に示した本発明の燃料ホースは、前記層形成材料を用いて、例えば、つぎのようにして作製することができる。これを図4にもとづいて説明する。まず、内層押出成形機3を用いて層形成材料（フッ素樹脂等）を押し出し、フッ素樹脂製管状内層1を形成する。ついで、このフッ素樹脂製管状内層1を減圧プラズマ処理装置5内の反応室6に導入し、電極9a間のプラズマ処理ゾーンでプラズマ処理を行う。そして、このプラズマ処理済みフッ素樹脂製管状内層1を処理槽12に導入し、ノズル12aを用いてシランカップリング剤水溶液を滴下する。ついで、このシランカップリング剤水溶液を滴下したフッ素樹脂製管状内層1を処理槽13に導入し、エアーブロー装置13aを用いて過剰な水溶液を乾燥除去する。つづいて、外層押出成形機14を用いて層形成材料（熱可塑性樹脂等）を押し出し、フッ素樹脂製管状内層1の外周に熱可塑性樹脂製外層2を積層形成する。これを巻き取り機15を用いて巻き取り、目的とする燃料ホースを作製することができる。

【0036】上記反応室6内は、安定したプラズマを発生させるために、真空ポンプ7により減圧状態にされた後、ガス供給装置8により放電用ガス（含Arガス）が導入され、減圧状態（通常、0.005～8 Torr）に維持されている。また、上記プラズマ処理は、高周波電源10およびマッチングボックス11を用いて、マッチングのとれた高周波高出力電流を電極9aに所定時間

流して電極9a間で放電を行わせ、放電用ガスを電離してプラズマ状態を生成することにより行われる。このときの周波数は、通常、0.1～1000MHzであり、好ましくは1～100MHzである。また、高周波電源10の出力は、通常、2～400Wであり、好ましくは5～300Wである。処理時間は、フッ素樹脂の種類やサイズ等によって適宜決定されるが、通常、1～180秒であり、好ましくは3～60秒である。なお、上記プラズマ処理は、含Arガス雰囲気下のグロー放電プラズマ処理が好ましい。このグロー放電プラズマ処理は、減圧条件を厳しくする必要がないため、用いる減圧プラズマ処理装置5も高性能のものではなく、通常のもの用いることができるという利点がある。

【0037】また、上記プラズマ処理は、大気圧より低い減圧状態で行なうことが好ましく、減圧プラズマ処理装置5のシール部4のシール性が悪いと、減圧プラズマ処理装置5内の減圧状態を一定状態に制御することが困難となり、安定したプラズマを発生させることができなくなる。そのため、上記シール部4はゴム弾性体により形成することができる。上記ゴム弾性体としては、通常、硬度45～80（JIS A）範囲のものを使用することが好ましい。また、ゴム弾性体の種類は、特に限定するものではないが、シリコーンゴムやアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム（NBR）を用いると好結果が得られる。

【0038】また、図4においては、処理槽13内でエアーブロー13aを用いて水溶液を乾燥除去する方法について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、図5に示すように、フッ素樹脂製管状内層1の導入経路上にパッキン13bを設け、このパッキン13b内にフッ素樹脂製管状内層1を導入することによりフッ素樹脂製管状内層1上の過剰な水溶液を除去することも可能である。

【0039】そして、上記シール部4の形状は、図4に示した一段階構造に限定されるものではなく、図6に示すように、予備真空室23を設けた二段階構造とすることも可能である。なお、図において、図4と同一部分には同一符号を付している。上記予備真空室23は、仕切り板24によって反応室6と隔てられており、また、配管22を介して真空ポンプ26と連結されている。図において、25は上記配管22に設けられたバルブを示す。なお、上記予備真空室23は、真空ポンプ26により反応室6よりも穏やかな減圧状態（約0.1～10 Torr）となっている。このように、予備真空室23を設けることにより、燃料ホースの導入、導出部から減圧プラズマ処理装置5内への外部空気の混入が完全に防止されるようになり、その結果、反応室6内の減圧状態を正確に制御することができ、安定したプラズマを発生させることができるとなる。そして、シール部4の形状も、前述のゴム弾性体を用いたものに限定されるものではな

く、図7に示すように、略円錐台形状のシール部4aを形成することも可能である。このように、略円錐台形状のシール部4aを形成することにより、フッ素樹脂製管状内層1との接触部分が小さくなつて接触摩擦が低下し、フッ素樹脂製管状内層1を円滑に減圧プラズマ処理装置5内に導入することが可能となるとともに、減圧プラズマ処理装置5の気密性をも充分に保持することが可能となる。なお、図において、矢印方向は、フッ素樹脂製管状内層1の導入方向を示す。また、図8に示すように、円盤状のシール部4bを形成することも可能であり、減圧プラズマ処理装置の気密性をさらに高めることができるようになる。

【0040】なお、本発明において使用するプラズマ処理装置は、図4に示したような、内部電極9aを有する減圧プラズマ処理装置5に限定されるものではなく、図9に示すように、減圧プラズマ処理装置5の外周に誘導コイル電極9bを備えたものを用いすることもできる。なお、図において、図4と同一部分には同一符号を付している。

【0041】また、本発明の燃料ホースの製法においては、図10に示すように、減圧プラズマ処理装置5にフッ素樹脂製管状内層1を導入する前に、冷却ゾーン20を設け、押出成形直後のフッ素樹脂製管状内層1を冷却することが好ましい。これは、押出成形直後のフッ素樹脂製管状内層1は高温で柔らかいため、その管状形状の保形性が悪いためである。また、同様の理由から、熱可塑性樹脂製外層2の押出成形機14の直後にも冷却ゾーン(図示せず)を設け、これを通過させて冷却することが最も好ましい。なお、図において、図4と同一部分には同一符号を付している。

【0042】なお、図4はマンドレルを使用しない燃料ホースの製法について説明したが、図11に示すよう

に、マンドレル供給装置16から内層押出成形機3にマンドレル17を供給し、マンドレル17上にフッ素樹脂製管状内層1を形成することによつても作製することができる。図において、マンドレル供給装置16、マンドレル17を用いる以外は基本的に図4と同じ構成であり、同一部分には同一符号を付している。

【0043】また、上記燃料ホースの製法においては、管状内層形成工程、プラズマ処理工程、シランカップリング剤水溶液による処理工程、乾燥工程、熱可塑性樹脂

10 製外層形成工程の5つの工程を連続して行う例をあげたが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、内層押出成形機3から層形成材料(フッ素樹脂等)を押し出してフッ素樹脂製管状内層1を形成し、これを巻き取り機(図示せず)に巻きとつた後、改めて、減圧プラズマ処理装置5内に導入し、プラズマ処理、カップリング剤水溶液による処理、乾燥処理および熱可塑性樹脂製外層形成処理を施してもよい。これは、一部バッチ式の工程をとることにより、フッ素樹脂製管状内層1や熱可塑性樹脂製外層2の形成材料の変更が簡便になるという利点があるからである。

【0044】そして、図2および図3に示した燃料ホースは、例えば、図4に示した外層押出成形機14の後に、編組機や押出成形機等を配置し、これらの装置による編組工程や押出工程等を経ることにより製造することができる。

【0045】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

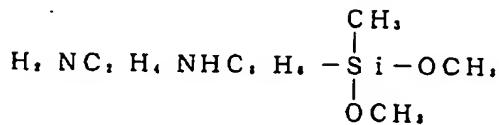
【0046】まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示すアミノ系シランカップリング剤A～Dおよびエポキシ系シランカップリング剤E、Fを準備した。

【0047】

【化5】

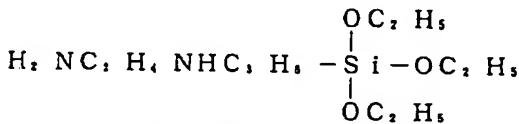
## 〔シランカップリング剤A〕

N-β(アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



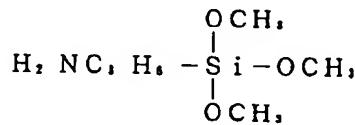
## 〔シランカップリング剤B〕

N-β(アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



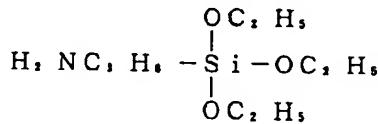
## 〔シランカップリング剤C〕

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



## 〔シランカップリング剤D〕

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

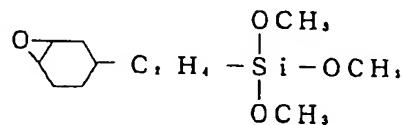


【0048】

\* \* 【化6】

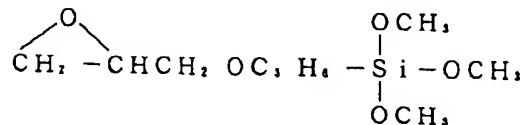
## 〔シランカップリング剤E〕

β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン



## 〔シランカップリング剤F〕

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



【0049】

【実施例1】後記の表1に示すように、フッ素樹脂製管状内層の形成材料としてエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）を準備するとともに、熱可塑性樹脂製外層の形成材料としてナイロン12（PA12：可塑剤5%含有）を準備した。また、シランカップリング剤Aを純水（pH=7）に溶解して、シランカップリング剤Aの1重量%水溶液を準備した。そして、これらの材料を用いて、図4に示した方法に準じて燃料ホースを作製した。このようにして得られた燃料ホースのフッ素樹脂製管状内層は、内径6.0mm、厚み0.25mmであり、熱可塑性樹脂製外層は厚み0.75mmであった。また、プラズマ処理の条件は、周波数13.56MHz、出力250Wであった。また、反応室6は、真空ポンプ7により $10^{-3}$ Torrに減圧された後、ガス供給装置8から含Arガスが供給されて0.07Torrの減圧状態となっている。そして、シランカ\*

\* ップリング剤の塗布量（水溶液を除く）は、フッ素樹脂製管状内層のプラズマ処理済み外周表層部に対して $3 \times 10^{-7}$ g/cm<sup>2</sup>となるように設定した。

【0050】

【実施例2～10】後記の表1および表2に示す、フッ素樹脂製管状内層、シランカップリング剤水溶液および熱可塑性樹脂製外層を用いる以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを作製した。

【0051】なお、実施例7は、フッ素樹脂製管状内層を2層構造とし、内側層を導電性ETFE層（内径6.0mm、厚み0.10mm）とし、外側層をETFE層（厚み0.15mm）とした。そして、上記導電性ETFE層は、ETFEに導電性カーボンブラック（ケッテンEC、ケッテンブラック・インターナショナル社製）を15%配合した材料を用いて形成した。

【0052】

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
フッ素樹脂製管状内層	ETFE						
表面処理方法	プラズマ処理						
シランカップリング剤	A	B	C	D	E	F	
溶媒	純水	純水	純水	純水	*	*	
濃度（重量%）	1	1	1	1	1	1	
熱可塑性樹脂製外層	PA12	PA12	PA12	PA11	PA12	PA11	

\*: 酢酸水溶液（pH=4±0.2）

【0053】

※※【表2】

		実施例			
		7	8	9	10
フッ素樹脂製管状内層	導電性 ETFE /ETFE	ETFE	PVDF	THV	
表面処理方法	プラズマ処理	プラズマ処理	プラズマ処理	プラズマ処理	
シランカップリング剤	B	B	B	D	
溶媒	純水	純水	純水	純水	
濃度（重量%）	1	1	0.2	5	
熱可塑性樹脂製外層	PA12	導電性 PA12 *	PA11	PA6	

\*: PA12に導電性カーボンブラック（ケッテンEC、ケッテンブラック・インターナショナル社製）を13%配合。

【0054】

【比較例1】後記の表3に示すように、シランカップリング剤水溶液による処理を行わなかった。それ以外は、

実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0055】

50 【比較例2】後記の表3に示すように、シランカップリ

ング剤水溶液による処理を行わなかった。それ以外は、実施例9と同様にして燃料ホースを製造した。

## 【0056】

【比較例3】後記の表3に示すように、プラズマ処理を行わず、また、シランカップリング剤水溶液に代えて、純水( $pH=7$ )を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

## 【0057】

【比較例4】後記の表3に示すように、プラズマ処理に代えて、コロナ処理を行った。また、シランカップリング剤水溶液に代えて、純水( $pH=7$ )を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。なお、コロナ処理は図12に示す装置を用い、周波数20kHz、出力0.4kWの条件にて、大気中で行った。図において、31は高周波電源、39は電極である。

## 【0058】

【比較例5】後記の表3に示すように、シランカップリング剤水溶液に代えて、エポキシ樹脂系接着剤の20%エタノール溶液(東亜合成化学工業社製BX-60)を\*

\*用いた。それ以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

## 【0059】

【比較例6】後記の表3に示すように、シランカップリング剤水溶液に代えて、水酸化ナトリウムの1重量%水溶液( $pH=11$ )を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

## 【0060】

10 【比較例7】後記の表4に示すように、シランカップリング剤水溶液に代えて、シランカップリング剤のエタノール溶液(濃度3%)を用いた。それ以外は、実施例5と同様にして燃料ホースを製造した。

## 【0061】

【比較例8】後記の表4に示すように、シランカップリング剤水溶液に代えて、シランカップリング剤のエタノール溶液(濃度3%)を用いた。それ以外は、実施例6と同様にして燃料ホースを製造した。

## 【0062】

## 【表3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
フッ素樹脂製管状内層	ETFE	PVDF	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE
表面処理方法	プラズマ処理	プラズマ処理	—	コロナ処理	プラズマ処理	プラズマ処理
処理剤	—	—	純水( $pH=7$ )	純水( $pH=7$ )	エポキシ樹脂系接着剤	NaOH水溶液( $pH=11$ )
熱可塑性樹脂製外層	PA12	PA11	PA12	PA12	PA12	PA12

## 【0063】

## 【表4】

	比較例	
	7	8
フッ素樹脂製管状内層	ETFE	ETFE
表面処理方法	プラズマ処理	プラズマ処理
処理剤	シランカップリング剤 溶媒 濃度(重量%)	E I <sub>11</sub> -N 3
熱可塑性樹脂製外層	PA12	PA11

【0064】このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料ホースを用いて、下記の基準に従い、初期接着強度、ガソリン浸漬後の接着強度および熱老化後の接着強度を測定した。また、実施例1品および比較例1, 6品の燃料ホースについて、フッ素樹脂製管状内層

の処理面をX線光電子分光法(ESCA)により分析した。これらの結果を、後記の表5～表8に併せて示した。

40 【0065】【初期接着強度】初期接着強度の測定は、JIS K 6301に準拠して行った。すなわち、図13に示すように、燃料ホースを長さ(L)10mmとなるようにリング状に切断し、さらに長手方向に切開して接着試験片を作製した。そして、この接着試験片の切開面よりフッ素樹脂製管状内層1および熱可塑性樹脂製外層2を一部剥離し、これら各剥離端を引張試験機の挟み治具によって固定し、この引張試験機により引張速度25mm/分で引張試験を行った。この引張試験により得られた荷重を、上記両層間の初期接着強度とした。

【0066】【ガソリン浸漬後の接着強度】上記と同様にして作製した接着試験片を、40°C×168時間の条件で、ガソリン(Fuel C)に浸漬した。そして、フッ素樹脂製管状内層1と熱可塑性樹脂製外層2との接着強度を、上記と同様にして測定した。

50 【0067】【熱老化後の接着強度】上記と同様にして

作製した接着試験片を、125°C × 240時間の条件で加熱処理した。そして、フッ素樹脂製管状内層1と熱可塑性樹脂製外層2との接着強度を、上記と同様にして測定した。

【0068】 [ESCA分析] 燃料ホースのフッ素樹脂製管状内層の処理面(外周表層部)を、光電子分光装置(5600Ci, ULVAC PHI社製)を用いて、下記の測定条件により分析した。そして、フッ素(F1s)のピークトップの結合エネルギーを基準値(689.63eV)とした場合の、表面炭素(C1s)結合状態における結合エネルギー強度比[I(286.5eV) / I(292.2eV)]を求めた。なお、フッ素樹脂製管状内層の表面処理工程から熱可塑性樹脂製外層被覆工程までの間に雰囲気(空気、水分)による影響を避けるため、上記フッ素樹脂製管状内層は所定の表面処理工程後、直ちに減圧保存し、速やかに測定を行った。

励起X線: A1, K $\alpha$ 1,2 線(1486.6eV)  
X線出力: 10kV, 20mA  
温度: 20°C  
真空中度:  $3 \times 10^{-8}$  Torr

【0069】  
【表5】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
接着強度 (N/mm)	初期	4.0	3.5	3.5	3.6	3.8	3.8
	ガソリン 浸漬後	3.1	3.1	3.3	3.3	3.3	3.2
	熱老化後	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.4

【0070】  
【表6】

20※【0071】  
【表7】

		実施例			
		7	8	9	10
接着強度 (N/mm)	初期	4.0	3.7	3.8	材料破壊*
	ガソリン 浸漬後	3.1	3.1	3.0	材料破壊*
	熱老化後	3.3	3.1	3.3	材料破壊*

\*: 接着が強固でフッ素樹脂製管状内層が破壊

30

※

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
接着強度 (N/mm)	初期	3.5	3.6	0.1	1.3	2.0	1.7
	ガソリン 浸漬後	2.5	2.4	0	0.7	1.7	0.4
	熱老化後	2.6	2.6	0	1.1	1.8	1.3
[ESCA分析] I(286.5eV) / I(292.2eV)		0.9	—	—	—	—	2.2 (Na 検出)

【0072】  
【表8】

		比較例	
		7	8
接着強度 (N/mm)	初期	3.7	3.7
	ガソリン 浸漬後	3.0	2.9
	熱老化後	3.2	3.2
[ESCA分析] I (286.5eV) / I (292.2eV)		—	—

【0073】上記表5～表8の結果から、実施例品の燃料ホースは、優れた初期接着強度を備え、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度の低下が抑制され、充分な接着信頼性を備えていることがわかる。

【0074】フッ素樹脂製管状内層の外周表層部のESCA分析によるデータを図14および図15に示す。図14は、フッ素(F1s)のピーカップの結合エネルギーを基準値(689.63eV)とした場合のデータを示す図である。図15(a)はプラズマ未処理品のデータを示す図、(b)はプラズマ処理品(比較例1品)のデータを示す図、(c)は実施例1品のシランカップリング剤水溶液処理による水の効果を示す図である。図15(a)と図15(b)とを比べると、プラズマ処理を行うことにより、その表面炭素(C1s)結合エネルギー強度は、CF2に由来のピーク(292.2eV)強度が、脱フッ素により低下しフッ素原子の表面濃度が低下することがわかる。また、図15(b)と図15

(c)と比べると、シランカップリング剤水溶液処理による水の効果により、フッ素原子の表面濃度がさらに低下し、CH2由来のピーク(286.5eV)が低エネルギー側へシフトすることが確認された。これは、プラズマ処理後にさらに水処理を行うことによって、接着に関与しないフッ素原子を有する官能基がフッ素樹脂製管状内層の内部に潜り込み、フッ素原子の表面濃度が低下したことに加えて、OH基等の接着官能基(酸素含有官能基)が増加したためであると推察される。

【0075】これに対して、比較例1品および比較例2品の燃料ホースは、プラズマ処理後にシランカップリング剤水溶液による処理を行っていないため、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度に劣ることがわかる。また、比較例1品の燃料ホースは、ESCA分析の結果、結合エネルギー強度比[I(286.5eV) / I(292.2eV)]が1.3以下であった。比較例3品の燃料ホースは、プラズマ処理を行っていないため、初期接着強度が著しく劣り、その結果、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度が0(N/mm)であることがわかる。比較例4品の燃料ホースは、プラズマ処理を行わずにコロナ処理を行っているため、初期接着強度が劣り、その結果、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度にも劣ることがわかる。比較例5品の燃料ホースは、

エポキシ樹脂系接着剤による処理を行っているため、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度が著しく低下し、接着信頼性に劣ることがわかる。比較例6品の燃料ホースは、酸素含有官能基に関しては、実施例1品の水処理を行った場合と同様増えるが、水酸化ナトリウム水溶液による処理を行っているため、初期接着力が劣り、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度も劣ることがわかる。この原因としては、ナトリウムイオンにより水素結合等の結合力が阻害されること、ナトリウムイオンが熱可塑性樹脂製外層の強度を低下させること等が推察される。このような例としては、ナイロン樹脂の凍結防止剤(塩化カルシウム等)によるクラック発生がよく知られている。なお、シランカップリング剤のエタノール溶液を用いた比較例7品の燃料ホースは、シランカップリング剤の水溶液を用いた実施例5品の燃料ホースに比べて、初期、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度が若干劣ることがわかる。同様に、シランカップリング剤のエタノール溶液を用いた比較例8品の燃料ホースは、シランカップリング剤の水溶液を用いた実施例6品

10の燃料ホースに比べて、初期、ガソリン浸漬後および熱老化後の接着強度が若干劣ることがわかる。

【0076】  
【発明の効果】以上のように、本発明の燃料ホースは、フッ素樹脂製管状内層の外周表層部がプラズマ処理されているため、フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が向上し、優れた初期接着力を備えている。さらに、上記プラズマ処理済み外周表層部がシランカップリング剤水溶液により処理されているため、接着に関与しないフッ素原子を有する官能基が、フッ素樹脂製管状内層の内部に潜り込み、フッ素樹脂製管状内層の外周表層部において、フッ素原子の表面濃度が低下し、接着に関与しないフッ素原子を有する官能基の分布が少なくなり、反対に、OH基等の接着官能基(酸素含有官能基)が広く分布するようになる。加えて、上記シランカップリング剤水溶液のなじみが良くなっているシランカップリング剤層を形成し、フッ素樹脂製管状内層とシランカップリング剤層との接着力、およびシランカップリング剤層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が向上するようになる。これらの結果、フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との接着力が向上し、エンジンルーム内のような厳しい環境下においても、熱老化後および燃料浸漬後の接着力の低下を抑制することができ、優れた接着信頼性を備えるようになる。なお、シランカップリング剤は、消防法により第4類第1石油類～第3石油類に分類されており、使用に際しては可燃物に対する設備導入が必要になる。そのため、通常は、シランカップリング剤をアルコール等の有機溶剤で希釈した有機溶液が使用されるが、有機溶剤が大気中に蒸散することによる作業環境、地球環境への悪影響が懸念される。本発明においては、アルコール等の有機溶剤を使用せずに、シランカ

20  
30  
40  
50

ッピング剤を水等で希釈したシランカップリング剤水溶液を使用するため、可燃物に対する設備導入が不要になるとともに、火災等の恐れがなく安全性に優れ、作業性が向上し、大気汚染を防止することができる。

【0077】また、シランカップリング剤として、前記一般式(1)で表されるアミノ系シランカップリング剤を用いることにより、シランカップリング剤水溶液の安定性が向上するようになる。そして、上記シランカップリング剤の濃度を水溶液全体の10重量%以下に設定することにより、プラズマ処理済み外周表層部へのシランカップリング剤水溶液による処理が容易となる。

【0078】さらに、シランカップリング剤水溶液としてシランカップリング剤酸性水溶液を用いることにより、熱老化後および燃料浸漬後に充分な接着力が得られ、一層優れた接着信頼性を備えるようになる。また、上記酸性水溶液の水素指数(pH)をpH=2~6に設定することにより、熱老化後および燃料浸漬後に充分な接着力が得られ、さらに優れた接着信頼性を備えるようになる。そして、シランカップリング剤として、前記一般式(2)で表されるエポキシ系シランカップリング剤を用いることにより、シランカップリング剤酸性水溶液の安定性が向上するようになる。また、上記シランカップリング剤の濃度を酸性水溶液全体の10重量%以下に設定することにより、プラズマ処理済み外周表層部へのシランカップリング剤酸性水溶液による処理が容易となる。

【0079】そして、フッ素樹脂製管状内層の表面をプラズマ処理した後、このプラズマ処理済み外周表層部をシランカップリング剤水溶液により処理し、ついでこのシランカップリング剤水溶液処理済み外周表層部の外周に熱可塑性樹脂製外層を積層形成することにより、上記のような優れた特性を備えた燃料ホースを極めて効率よく生産することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料ホースの一例を示す構成図であ

る。

【図2】本発明の燃料ホースの他の例を示す構成図である。

【図3】本発明の燃料ホースのさらに他の例を示す構成図である。

【図4】本発明の燃料ホースの製法の一例を示す説明図である。

【図5】本発明の燃料ホースの製法において、処理槽13の他の例を示す説明図である。

10 【図6】本発明の燃料ホースの製法において、予備真空室を有する減圧プラズマ処理装置を用いた例を示す説明図である。

【図7】本発明における減圧プラズマ処理装置のシール部の一例を示す構成図である。

【図8】本発明における減圧プラズマ処理装置のシール部の他の例を示す構成図である。

【図9】本発明の燃料ホースの製法において、誘電コイル電極を有する減圧プラズマ処理装置を用いた例を示す説明図である。

20 【図10】本発明の燃料ホースの製法において、冷却ゾーンを設けた例を示す説明図である。

【図11】本発明の燃料ホースの製法において、マンドレルを用いた例を示す説明図である。

【図12】比較例の燃料ホースの製法に用いたコロナ放電処理装置の構成図である。

【図13】燃料ホースの接着強度を測定する際に使用する接着試験片の構成図である。

【図14】フッ素樹脂製管状内層の外周表層部のECA分析によるデータを示す図である。

30 【図15】フッ素樹脂製管状内層の外周表層部のECA分析によるデータを示す図である。

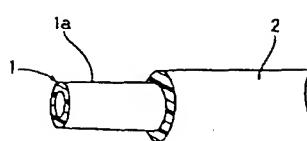
【符号の説明】

1 フッ素樹脂製管状内層

1a 外周表層部

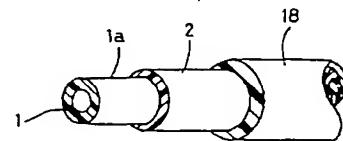
2 熱可塑性樹脂製外層

【図1】

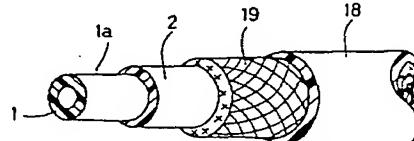


1 : フッ素樹脂製管状内層  
1a : 外周表層部  
2 : 熱可塑性樹脂製外層

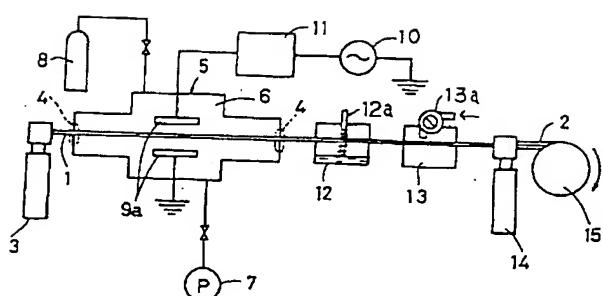
【図2】



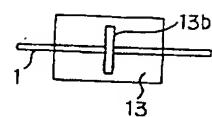
【図3】



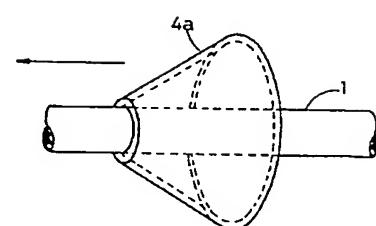
【図4】



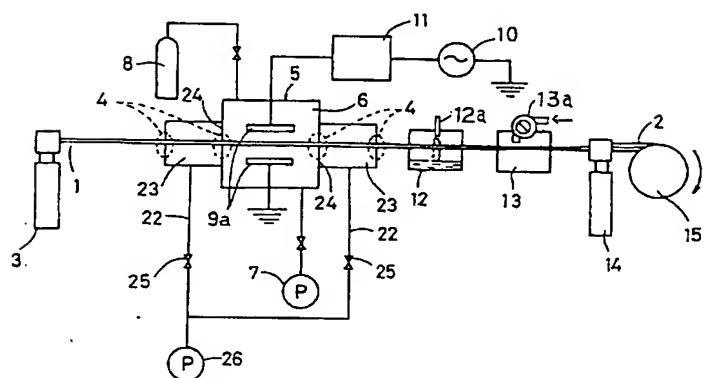
【図5】



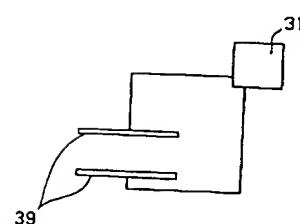
【図7】



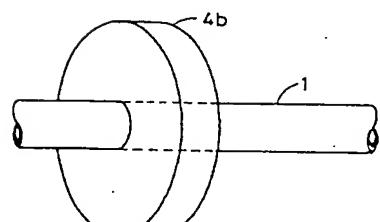
【図6】



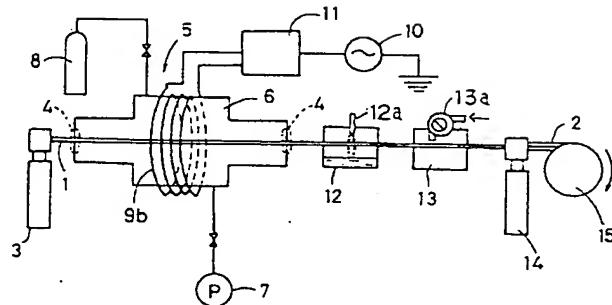
【図12】



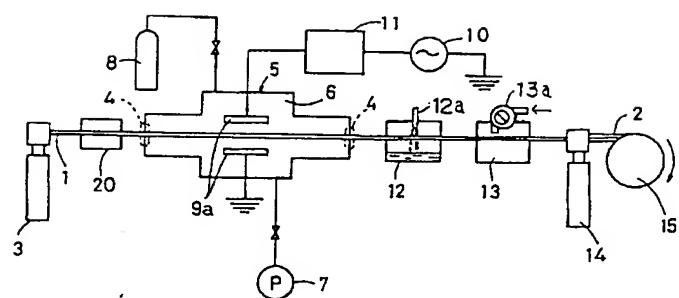
【図8】



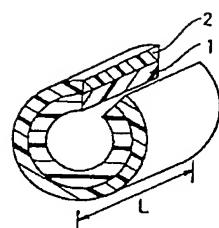
【図9】



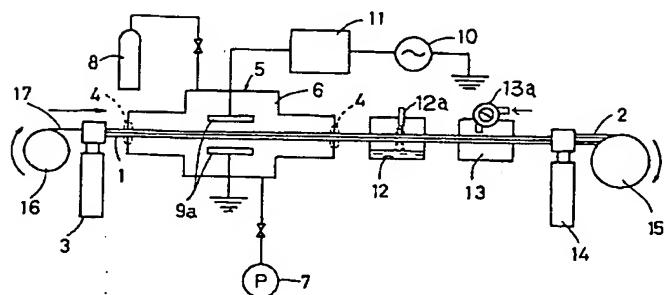
【図10】



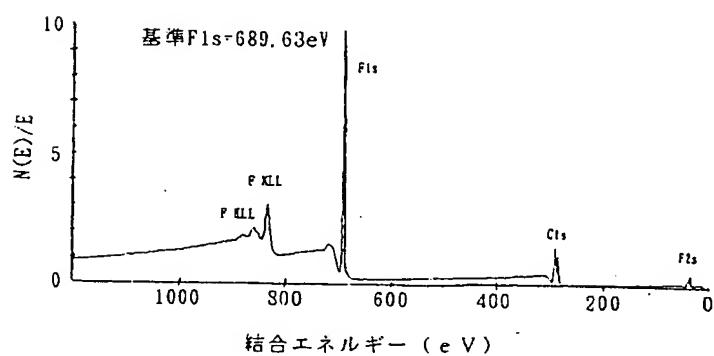
【図13】



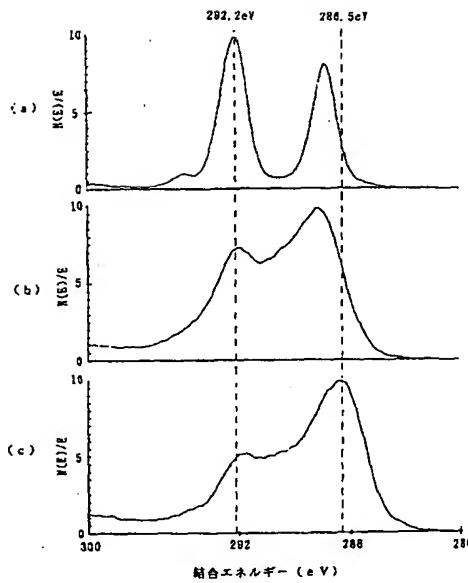
【図11】



【図14】



【図15】



## フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 弘昭  
 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地  
 東海ゴム工業株式会社内  
 (72)発明者 村上 公洋  
 愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地  
 東海ゴム工業株式会社内

F ターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34 CA53 CB03  
 CB24 DA09 DA14 DA26 DB08  
 EA15  
 4F100 AH02C AH03C AH06C AK01B  
 AK17A AK17D AK18 AK48  
 BA03 BA04 BA07 BA10A  
 BA10B DA11 EH462 EJ612  
 EJ672 GB32 JA20C JB16B  
 JG01A JK06 YY00C